

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A) (11)特許出願公開番号
特開2001-39901
(P2001-39901A)
(43)公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号 F I 7-71-J⁷(参考)
C 0 7 C 7/20 C 0 7 C 7/20 4 H 0 0 6
15/46 15/46

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平11-218405	(71)出願人	000234166 伯東株式会社 東京都新宿区新宿1丁目1番13号
(22)出願日	平成11年8月2日(1999.8.2)	(72)発明者	谷崎 尚雄 三重県四日市市別名6-6-9 伯東株式 会社四日市研究所内
		(72)発明者	柏原 邦夫 三重県四日市市別名6-6-9 伯東株式 会社四日市研究所内
		(72)発明者	藤田 真美 三重県四日市市別名6-6-9 伯東株式 会社四日市研究所内
		Fターム(参考)	4H006 AA02 AA05 AD41 BA50 BA51 BA94

(54)【発明の名称】 スチレン類の重合抑制方法

(57)【要約】

【課題】 スチレン類の製造、精製、貯蔵あるいは輸送工程において、ステレン類あるいはこれらを含むプロセス流体の重合を効率よく抑制し、それによってスチレン類モノマーの収率向上を図り、さらに関連設備内のファウリング（汚れ）による運転上の支障を来さないスチレン類の重合抑制方法を提供する。

【解決手段】スチレン類の製造、精製、貯蔵あるいは輸送工程において、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシル類と、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類と、ニトロフェノール類とを組み合わせて適用する事を特徴として構成されている。

(2)

特開2001-39901

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】スチレン類の製造、精製、貯蔵あるいは輸送工程において、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシル類と、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類と、ニトロフェノール類とを組み合わせる添加する事を特徴とするスチレン類の重合抑制方法。

【請求項2】2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシル類が2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル、4-エトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル、4-カルボキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル及び4-カルボキサミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシルから選ばれる1種以上である請求項1記載のスチレン類の重合抑制方法。

【請求項3】2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類が2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-エトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-カルボキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン及び4-カルボキサミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジンから選ばれる1種以上である請求項1記載のスチレン類の重合抑制方法。

【請求項4】ニトロフェノール類が、ニトロフェノール、ニトロクレゾール、ニトロレゾルシノール、ニトロナフトール、ジニトロフェノール、ジニトロターシャルブチルフェノール、ジニトロクレゾール、ジニトロレゾルシノール、ジニトロナフトールから選ばれる1種以上である請求項1記載のスチレン類の重合抑制方法。

【請求項5】2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシル類100重量部に対し、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類0.5～5重量部、ニトロフェノール類100～5000重量部を組み合わせる添加する請求項1記載のスチレン類の重合抑制方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はスチレン類の製造、精製、貯蔵あるいは輸送工程において、スチレン類或いはこれを含むプロセス流体の重合を抑制する方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】スチレン類、特にスチレンはポリスチレ

ン、合成ゴム、ABS樹脂などの製造原料として産業上非常に重要な化合物であり、工業的に多量に生産されている。

【0003】スチレン類は極めて重合しやすく、その製造或いは精製工程において熱が加わるなどの要因により重合し、目的物であるスチレン類モノマーの収率を低下させ、さらに関連設備の中にファウリング（汚れ）を生じ設備の運転上支障を来すなどの問題がある。その対策として重合抑制剤をプロセス流中に添加する方法が提案され実用に供されている。このような重合抑制剤としては例えば、フェノール類、ニトロフェノール類、ニトロフェノール類（特開昭63-316745号公報など）、ビペリジン-1-オキシル類（特開平1-165534号公報など）、ビペリジン-1-オキシル類とニトロフェノール類との組み合わせ（特開平6-166636号公報など）などが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらスチレン類の製造工程、精製工程は一般に温度が高く（80～130℃）、又溶存酸素の少ない条件下で運転されており、そのような条件下では従来提案のあったフェノール類、ニトロフェノール類、ニトロフェノール類では重合を十分に抑えられないのが実状であった。その改良としてビペリジン-1-オキシル類が提案されたがこの重合抑制剤においては、初期の重合抑制効果は高いがその誘導期間は短く、通常はニトロフェノール類等の重合抑制剤と組み合わせる用いることが多かった。

【0005】さらに、ビペリジン-1-オキシル類は炭素ラジカルの捕捉に対しては極めて活性が高く、重合禁止には効果があるが、過酸化物質ラジカルの捕捉機能がほとんどなく、系内には過酸化物質ラジカルが多くなると、そこから重合が進行するのでビペリジン-1-オキシル類の重合抑制能に限界がある。

【0006】そこで、本発明は炭素ラジカルのみならず、過酸化物質ラジカルの捕捉にも効果を示し、スチレン類の重合抑制方法を提供する為になされたものである。

【0007】

【課題を解決する為の手段】本発明者らは、スチレン類の重合特性を詳しく調査、研究を行った結果、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシル類と、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類と、ニトロフェノール類とを組み合わせる適用する事により、極めて効果的にスチレン類の重合が抑制される事を見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、本請求項1に係わる発明はスチレン類の製造、精製、貯蔵或いは輸送工程において、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシル類と、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類と、ニトロフェノール類とを組み合わせる

50

(3)

特開2001-39901

3

4

添加することと特徴とするスチレン類の重合抑制方法であり、請求項2に係わる発明は2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシル類が2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル、4-エトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル、4-カルボキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル及び4-カルボキサミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシルから選ばれる1種以上であるスチレン類の重合抑制方法であり、請求項3に係わる発明は、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類が2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-エトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-カルボキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン及び4-カルボキサミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジンから選ばれる1種以上であるスチレン類の重合抑制方法であり、請求項4に係わる発明はニトロフェノール類が、ニトロフェノール、ニトロクレゾール、ニトロレゾルシノール、ニトロナフトール、ジニトロフェノール、ジニトロターシャルブチルフェノール、ジニトロクレゾール、ジニトロレゾシノール、ジニトロナフトールから選ばれる1種以上であるスチレン類の重合抑制方法であり、請求項5に係わる発明は2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシル類100重畳部に対し、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類0.5～5重畳部、ニトロフェノール類100～5000重畳部を組み合わせる請求項1記載のスチレン類の重合抑制方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明におけるスチレン類は、スチレン、置換スチレン（例えばメチルスチレン、エチルスチレン）、ジビニルベンゼンなど芳香族ビニル化合物

【0010】本発明における2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシル類の好ましい例は、2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル、4-エトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル、4-カルボキシ-

2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル及び4-カルボキサミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシルであり、これらを単独、あるいは2種以上を組み合わせる用いる。

【0011】本発明における2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類の好ましい例は、2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-エトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-カルボキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン及び4-カルボキサミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジンであり、これらを単独、あるいは2種以上を組み合わせる用いる。

【0012】本発明におけるニトロフェノール類の好ましい例は、ニトロフェノール、ニトロクレゾール、ニトロレゾルシノール、ニトロナフトール、ジニトロフェノール、ジニトロターシャルブチルフェノール、ジニトロクレゾール、ジニトロレゾシノール、ジニトロナフトールであり、これらを単独、あるいは2種以上を組み合わせる用いる。

【0013】本発明は2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシル類と、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類と、ニトロフェノール類とを組み合わせるスチレン類の製造、精製、貯蔵、あるいは輸送工程に添加するものであり、3種類の化合物の混合比は任意に選べるが、3種類の化合物の組み合わせによる相乗効果を期待するには、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシル類100重畳部に対し、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類は0.5～5重畳部、さらに好ましくは1～2.5重畳部であり、ニトロフェノール類は100～5000重畳部、さらに好ましくは250～2500重畳部である。

【0014】2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシル類、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類、ニトロフェノール類それぞれの概工程への添加量は、対象とする工程の条件、重合抑制の必要度などにより異なり、一律に決められるものではないが、一般的には対象とするスチレン類に対し、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシル類を1～1000ppm、好ましくは10～500ppm、さらに好ましくは20～200ppm用い、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類、ニトロフェノール類は、それぞれ2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシル類との混合比を鑑みて決定される。これらの添加量は、対象とするスチレン類の重合抑制効果を発揮する上で適当な範囲として見出されたものであり、この範囲より小さいと

効果が充分でなく、またこの範囲より多くとも効果は充分にあるが、添加量の割には効果は大きくなり、経済的見地から好ましくない場合がある。

【0015】本発明における2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシド類、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類、ニトロフェノール類それぞれを概工程に添加する場所、及び添加方法は、本発明で限定されるものではないが、スチレン類が重合しファウリングとして問題化する箇所よりプロセスの上流部に添加する。例えばスチレンは一般にエチルベンゼンの脱水素反応によって製造され、生成したスチレンと未反応エチルベンゼンを連続的に蒸留分離しており、そのエチルベンゼン脱水素後の蒸留塔群に供給する。

【0016】添加に際して、ある特定箇所に一括添加するか、あるいは、いくつかの箇所に分けて分散添加する等の方法が適宜選択される。この際、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシド類、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類、ニトロフェノール類はそれぞれ別々に添加する事も出来るが、3種類の化合物を適正な混合比でそのプロセス流体と同じ液体、例えばスチレンの場合にはエチルベンゼンや組スチレンに溶解して添加するのが実際上好都合である。

【0017】本発明において、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシド類、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類、ニトロフェノール類以外に、本発明の効果を損なわない範囲において他の公知の重合抑制剤を併せて用いる事になんら制限を加えるものではない。

【0018】本発明における2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシド類は主に炭素ラジカルと結合し概ラジカルを不活性にし、一方、2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類は主に系内の過酸化ラジカルを捕捉する。2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類は過酸化ラジカルと反応すると、酸素原子を得て、相当するビペリジン-1-オキシド類に変換し、この変換したビペリジン-1-オキシド類も又系内の炭素ラジカル捕捉に使われるので、非常に有効である。さらにニトロフェノール類はこ

れらの2種類の化合物が完全に捕捉出来ずに、ある程度成長したポリマーラジカルを確実に捕捉し、系内における好ましからざる重合を抑制し、全体の安定操業に役立つものである。

【0019】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0020】[実施例に用いた2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン-1-オキシド類]

A-1 : 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシド

A-2 : 4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-1-オキシド

【0021】[実施例に用いた2及び6位に立体障害性置換基を有するビペリジン類]

B-1 : 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン

B-2 : 4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン

【0022】[実施例に用いたニトロフェノール類]

C-1 : 2, 4-ジニトロフェノール

C-2 : 6-ターシャルブチル-2, 4-ジニトロフェノール

【0023】1. スチレンの重合抑制

(実験方法) 還流冷却器を備えた4つ口セパラブルフラスコにスチレンモノマー100gを入れ、本発明或いは比較の重合抑制剤を所定量に加え、高純度酸素ガスを30分間吹き込んで溶存酸素を除いた。次いでこれを110℃に保持し、一定時間毎に内容物の一部を取出し、液中のポリマー生成量を測定した。ポリマー生成量はサンプリングした液の9倍量(容量)のメタノールを加えるとポリマーが液中に懸濁状態に析出してくるのでこれをろ過してポリマー重量を秤量し、モノマー中のポリマー生成重量%として求めた。尚、本実験を始める前に、スチレンモノマーを、アルカリ洗浄してモノマー中に含まれる重合抑制剤を除き、水洗、乾燥した。

【0024】(実験結果) 得られた結果を表1に示す。

【表1】

(5)

特開2001-39901

7

8

	No.	2及び6位に立体障害性置換基を有するピペリジン-1-オキシル類		2及び6位に立体障害性置換基を有するピペリジン類		ニトロフェノール類		ポリマー生成量(重量%)			
		化合物	添加量(ppm)	化合物	添加量(ppm)	化合物	添加量(ppm)	30分後	60分後	90分後	120分後
比較例	1	A-1	100	-	-	-	-	0	0.01	1.21	2.81
	2	A-2	100	-	-	-	-	0	0.03	1.88	3.83
	3	A-3	100	-	-	-	-	0	0.02	1.75	3.69
	4	-	-	B-1	100	-	-	3.35	3.10	4.18	6.37
	5	-	-	B-2	100	-	-	2.36	3.43	4.52	6.69
	6	-	-	-	-	C-1	500	0.24	1.35	2.47	3.88
	7	-	-	-	-	C-2	500	0.33	1.47	2.78	4.02
	8	-	-	B-1	1	-	-	0	0.01	0.75	1.88
	9	A-1	100	B-2	1	-	-	0	0.01	0.77	1.98
	10	-	-	B-1	1	-	-	0	0.01	0.88	1.83
	11	A-2	100	B-2	1	-	-	0	0.01	0.71	1.85
	12	-	-	-	-	C-1	500	0	0.03	1.03	1.77
	13	A-1	100	-	-	C-2	500	0	0.04	1.19	1.85
	14	-	-	-	-	C-1	500	0	0.03	1.50	1.82
	15	A-2	100	-	-	C-2	500	0	0.03	1.10	1.79
	16	-	-	B-1	1	C-1	500	0.29	1.39	2.02	3.78
	17	-	-	-	-	C-2	500	0.31	1.46	2.73	3.88
	18	-	-	B-2	1	C-1	500	0.28	1.27	2.68	3.87
	19	-	-	-	-	C-2	500	0.30	1.38	2.71	3.93
実施例	1	-	100	-	1	-	500	0	0	0	0.15
	2	-	100	B-1	0.5	C-1	250	0	0	0.11	0.73
	3	A-1	50	-	-	-	-	0	0.01	0.65	1.56
	4	-	25	-	0.25	C-1	125	0	0.03	1.21	1.98
	5	-	100	B-2	0.5	C-1	250	0	0	0.09	0.87
	6	-	-	B-1	0.5	C-1	250	0	0	0.12	0.81
	7	A-2	100	-	-	C-2	250	0	0	0.10	0.76
	8	-	-	B-2	0.5	C-2	250	0	0	0.14	0.76

【0025】この結果から、本発明の2及び6位に立体障害性置換基を有するピペリジン-1-オキシル類、2及び6位に立体障害性置換基を有するピペリジン類及びニトロフェノール類の3成分組み合わせによって、それぞれ単独または2成分の組み合わせよりも重合抑制効果が優れている事が分かる。

【0026】特に、2及び6位に立体障害性置換基を有するピペリジン-1-オキシル類は初期の重合をよく抑制し、これと2及び6位に立体障害性置換基を有するピペリジン類、およびニトロフェノール類を組み合わせる事によって、相乗効果が発揮され、長時間に亘って重合

抑制効果が持続することが了解されよう。

【0027】

【発明の効果】スチレン類の製造、精製、貯蔵或いは輸送工程において、2及び6位に立体障害性置換基を有するピペリジン-1-オキシル類と、2及び6位に立体障害性置換基を有するピペリジン類と、ニトロフェノール類とを組み合わせる事によって、スチレン類或いはこれを含むプロセス流体の重合を効率よく抑制し、且つその効果が長く持続し、関連装置内のファウリング(汚れ)発生量を極小化し、設備の安全運転を容易にする事を可能とした。

